

© EPODOC / EPO

PN - EP0192249 A
19860827
PD - 1986-08-27
PR - DE19853506134
19850222
OPD - 1985-02-22
TI - Glass construction
element containing a flame-retardant
filling.
AB - 1. A glass
constructional unit with at least one
hollow space with a fire protection
filling consisting mainly of water that
contains a solidified water gel,
characterized in that the water gel
consists of : up to 20% by weight of
SiO₂ , up to 10% by weight of Na₂ O,
up to 25% by weight of an organic
and/or inorganic acid that reacts with
sodium waterglass to form a
compound, Remainder : Water to
which water a preservative has been
added before the formation of the
water gel.
IN - VON REIS WOLF;
NOLTE HANS-HENNING
PA - FLACHGLAS AG
(DE)
EC - B32B17/10E18 ;
C03C27/06
IC - B32B17/10 ;
C03C27/12
CT - FR2399513 A [Y];
LU60053 A [Y]; US3498807 A
[Y];
US4013749 A [Y]; US2623828 A
[Y]; EP0006525 A [A];
FR2517667 A [A]
© WPI / DERWENT
TI - Glass building element
used for fire protection - has cavity
contg. solidified hydrogel with major
amt. of water, prepd. from water-glass
and contg. preservative added before
gelation
PR - DE19853506134
19850222

PN - EP0192249 A
19860827 DW198635 Ger 009pp
- DE3506134 A 19860828
DW198636 000pp
- DD243953 A 19870318
DW198731 000pp
- HU44946 A 19880530
DW198825 000pp
- EP0192249 B 19900620
DW199025 000pp
- DE3506134 C 19920312
DW199211 003pp
PA - (DETA) FLACHGLAS
AG
IC - A62D1/00 ;B32B17/10
;C03C27/12 ;C04B38/00 ;C09K21/00
;E04B1/94 ;E04B2/00 ;E04C1/42
;E04C2/54 ;E06B3/66
IN - NOLTE H H;
VONREIS W
AB - EP-192249 The element
has at least one cavity with a fire-
protection filling consisting mainly of
water and contg. a solidified hydrogel.
The hydrogel comprises up to 20 wt.%
SiO₂, up to 10 wt.% Na₂O, and up to
25 wt.% reaction prod. (I) of an
organic and/or inorganic acid reacting
with Na water glass to form a gel, and
the remainder water, a preservative
having been added to the water before
forming the hydrogel.
- Pref. hydrogel is strengthened
by an organic binder, partic. gum
arabic or deriv., cellulose deriv.,
polyvinyl alcohol, and/or guar deriv.,
to give a transparent solid filling. (I) is
formed from acetic, oxalic, tartaric,
citric, or boric acid, HNO₃, H₃PO₄, or
H₂SO₄. Preservative is CuSO₄, Cu
acetate, and/or benzoic acid.
- USE/ADVANTAGE -
Elements incorporated during
construction, opt. also serving as wall
components, windows etc., and partic.
as insulating units, building 'bricks',
and profiled elements, at least one
glass face shattering under action of
heat with fire protection being afforded
by heat of evapn. and water vapour

THIS PAGE BLANK (USPTO)

liberated. Filling is resistant to ageing caused by exposure to heat in non-fire conditions, retaining its transparency longer.

EPAB - EP-192249 The element has at least one cavity with a fire-protection filling consisting mainly of water and contg. a solidified hydrogel. The hydrogel comprises up to 20 wt.% SiO₂, up to 10 wt.% Na₂O, and up to 25 wt.% reaction prod. (I) of an organic and/or inorganic acid reacting with Na water glass to form a gel, and the remainder water, a preservative having been added to the water before forming the hydrogel.

- Pref. hydrogel is strengthened by an organic binder, partic. gum arabic or deriv., cellulose deriv., polyvinyl alcohol, and/or guar deriv., to give a transparent solid filling. (I) is formed from acetic, oxalic, tartaric, citric, or boric acid, HNO₃, H₃PO₄, or H₂SO₄.

Preservative is CuSO₄, Cu acetate, and/or benzoic acid.

- USE/ADVANTAGE -

Elements incorporated during construction, opt. also serving as wall components, windows etc., and partic. as insulating units, building 'bricks', and profiled elements, at least one glass face shattering under action of heat with fire protection being afforded by heat of evapn. and water vapour liberated. Filling is resistant to ageing caused by exposure to heat in non-fire conditions, retaining its transparency longer.

- (Dwg.0/0)

OPD - 1985-02-22

CT -

A3...8811;EP0006525;FR2399
513;FR2517667;LU60053;Lu--
60053;No-
SR.Pub;US2623828;US3498807;US40
13749

DS - AT BE CH FR GB IT

LI SE

AN - 1986-226842 [25]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 192 249
A3

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86102130.1

22 Anmeldetag: 19.02.86

51 Int. Cl.³: B 32 B 17/10
C 03 C 27/12, C 03 C 27/10
C 09 K 3/28

30 Priorität: 22.02.85 DE 3506134

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.08.86 Patentblatt 86/35

68 Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 16.03.88

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI SE

71 Anmelder: FLACHGLAS AKTIENGESellschaft
Otto-Seeling-Promenade 10-14
D-8510 Fürth(DE)

72 Erfinder: Nolte, Hans-Henning
Beethovenstrasse 29
D-4650 Gelsenkirchen(DE)

72 Erfinder: Von Reis, Wolf
Steeler Strasse 34
D-4650 Gelsenkirchen(DE)

74 Vertreter: Andrejewski, Walter et al,
Patentanwälte Dipl.-Phys. Dr. Walter Andrejewski
Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Manfred Honke Dipl.-Phys. Dr. Karl
Gerhard Masch Theaterplatz 3, Postfach 10 02 54
D-4300 Essen 1(DE)

54 Glasbauelement mit Brandschutzfüllung.

57 Glasbauelement mit zumindest einem Hohlraum sowie
mit einer hauptsächlich aus Wasser bestehenden Brand-
schutzfüllung, die ein Hydrogel enthält. Das Hydrogel besteht
aus

bis 20 Gew.-% SiO₂,

bis 10 Gew.-% Na₂O,

bis 25 Gew.-% Reaktionsprodukte mit einer Nat-
riumwasserglas gelbildend reagierenden organischen und/
oder anorganischen Säure,

Rest: Wasser,

welchem Wasser vor der Hydrogelbildung ein Konservie-
rungsmittel beigegeben worden ist.

EP 0 192 249 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0192249

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 2130

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	FR-A-2 399 513 (BFG GLASSGROUP) * Seite 2, Zeilen 15-19; Seite 6, Zeilen 34-35; Anspruch 1 *	1	B 32 B 17/10 C 03 C 27/12 C 03 C 27/10 C 09 K 21/02
A	---	4,6	
Y	LU-A- 60 053 (BASF) * Anspruch 1; Seite 5, Beispiel *	1	
Y	US-A-3 498 807 (R.R. GRESHAM) * Spalte 1, Zeilen 20-26; Spalte 2, Zeile 55 - Spalte 3, Zeile 8; Spalte 3, Zeile 61 - Spalte 4, Zeile 22; Ansprüche *	1	
A	---	4	
Y	US-A-4 013 749 (S.T. HENRIKSSON) * Insgesamt *	1	
A	---	3	
Y	US-A-2 623 828 (L.P. DOVE et al.) * Spalte 2, Zeilen 15-35; Spalte 3, Zeilen 55-75 *	1	
A	---	1,4,6	
A	EP-A-0 006 525 (BASF) * Seite 2, Zeile 7 - Seite 3, Zeile 9; Seite 4, Zeile 2 *	1,4,6	B 32 B C 03 C C 09 K
A	---	1,6	
A	FR-A-2 517 667 (C. OTTO) * Anspruch 1 *	1,6	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03-12-1987	Prüfer VAN BELLEGHEM W.R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 192 249
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86102130.1

51 Int. Cl.⁴: **B 32 B 17/10**
C 03 C 27/12

22 Anmeldetag: 19.02.86

30 Priorität: 22.02.85 DE 3506134

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.08.86 Patentblatt 86/35

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI SE

71 Anmelder: **FLACHGLAS AKTIENGESELLSCHAFT**
Otto-Seeling-Promenade 10-14
D-8510 Fürth(DE)

72 Erfinder: **Nothe, Hans-Henning**
Beethovenstrasse 29
D-4650 Gelsenkirchen(DE)

72 Erfinder: **Von Reis, Wolf**
Steeler Strasse 34
D-4650 Gelsenkirchen(DE)

74 Vertreter: **Andrejewski, Walter et al.**
Patentanwälte Dipl.-Phys. Dr. Walter Andrejewski
Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Manfred Honke Dipl.-Phys. Dr. Karl
Gerhard Masch Theaterplatz 3, Postfach 10 02 54
D-4300 Essen 1(DE)

54 Glasbauelement mit Brandschutzfüllung.

57 Glasbauelement mit zumindest einem Hohlraum sowie mit einer hauptsächlich aus Wasser bestehenden Brandschutzfüllung, die ein Hydrogel enthält. Das Hydrogel besteht aus

bis 20 Gew.-% SiO_2 ,

bis 10 Gew.-% Na_2O ,

bis 25 Gew.-% Reaktionsprodukte mit einer Natriumwasserglas gelbildend reagierenden organischen und/oder anorganischen Säure,

Rest: Wasser.

welchem Wasser vor der Hydrogelbildung ein Konservierungsmittel beigegeben worden ist.

EP 0 192 249 A2

"Glasbauelement mit Brandschutzfüllung"

- Die Erfindung bezieht sich gattungsgemäß auf ein Glasbauelement mit zumindest einem Hohlraum sowie mit einer hauptsächlich aus Wasser bestehenden Brandschutzfüllung in dem Hohlraum, die ein verfestigtes Hydrogel enthält. - Glasbauelement meint alle aus
- 5 Glas bestehenden und einen offenen oder geschlossenen Hohlraum aufweisenden Bauteile, die bei Bauwerken eingesetzt werden und ausschließlich oder neben anderen Zwecken eine Brandschutzfunktion erfüllen. Die Glasbauelemente können außerdem als wandbildende Bauteile, Fenster oder dergleichen eingesetzt werden.
- 10 Insbesondere handelt es sich um Isolierglaseinheiten, Glasbausteine, Profilglaselemente, auch in Form von U-Profilen, Isolierglaseinheiten im Sinne einer Isolierung gegen Brandeinwirkung. Der Brandschutz erfolgt, weil bei solchen Glasbauelementen unter der Einwirkung thermischer Strahlung Wasser verdampft,
- 15 wobei die Verdampfungswärme und der frei werdende Wasserdampf den Brandschutz bewirken. Bei der Einwirkung der thermischen Strahlung zerspringt zumindest eine der Glaswände, beispielsweise eine der Glasscheiben.
- 20 Bei den bekannten gattungsgemäßen Glasbauelementen (DE-PS 27 13 849) handelt es sich um eine Isolierglaseinheit aus wenigstens zwei parallelen, auf Abstand zueinander gehaltenen Glasscheiben, zwischen denen eine Wasser, ein wasserlösliches Salz, welches unter der Wirkung thermischer Strahlung einen
- 25 isolierenden Schaum bildet, und ein stabilisierendes Polymer enthaltende Schicht angeordnet ist. Die Schicht besteht aus einem Hydrogel und weist 65 bis 95 Gew.-% freies Wasser sowie 1 bis 20 Gew.-% des Salzes auf, wobei das stabilisierende Polymer als Gelbildner funktioniert. Als stabilisierendes Polymer werden insbesondere
- 30 besondere Acrylsäure-Derivate, z. B. Acrylsäureamid, genannt.

- 2 -

Bei der bekannten Ausführungsform stört, daß die Brandschutzfüllung lediglich aus einem Gel besteht. Zwar soll das Gel so fest sein, daß bei Zerstörung einer Glasscheibe die Schicht nicht ausläuft, solche Gele sind jedoch schon unter dem Einfluß nicht-
5 brandbedingter thermischer Strahlung nicht hinreichend alterungsbeständig. Durch Alterung tritt eine störende Beeinträchtigung der Lichtdurchlässigkeit ein. Die bekannten Glasbauelemente sind insoweit nicht hinreichend thermisch stabil. Andererseits verlangt die Praxis einwandfreie Lichtdurchlässigkeit bis zum
10 Wirksamwerden der Brandschutzfunktion.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein gattungsgemäßes Glasbauelement so weiterzuentwickeln, daß die thermische Stabilität wesentlich verbessert und eine einwandfreie Lichtdurch-
15 lässigkeit langfristig gewährleistet ist.

Zur Lösung dieser Aufgabe lehrt die Erfindung, daß das Hydrogel bis 20 Gew.-% SiO_2 , bis 10 Gew.-% Na_2O , bis 25 Gew.-% Reaktionsprodukte einer mit Natriumwasserglas gelbildend organischen und/oder anorganischen Säure, Rest: Wasser, besteht,
20 welchem Wasser vor der Hydrogelbildung ein Konservierungsmittel beigegeben worden ist. Dabei bilden 2 bis 4 Mol SiO_2 mit 1 Mol Natriumoxid des Natriumwasserglas. Das entstehende Hydrogel weist bereits eine hohe Festigkeit auf und ist in erstaunlichem
25 Maße alterungsbeständig.

In Kombination zu den beschriebenen Maßnahmen kann das Hydrogel durch zumindest ein organisches Bindemittel zu einer lichtdurchlässigen Festkörperbrandschutzfüllung weiterverfestigt sein. -
30 Grundsätzlich ist es bekannt, Wasserglas mit einem organischen Bindemittel, z. B. Cellulose-Derivaten, zu versetzen und dadurch

zu verfestigen (EP-A 00 84 266). Die aus dem Wasserglas und dem Bindemittel aufgebraachte Mischung dient hier lediglich als Binder für die Herstellung eines besonderen Betons, wobei als Zuschlagstoff körnige Substanzen eingesetzt werden, die Wasser
5 durch Absorption festhalten (z.B. geblähtes Vermiculit) oder Wasser als Kristallwasser enthalten. Die Zuschlagstoffe sind dabei so ausgewählt, daß sie bei Einwirkung thermischer Strahlung und Temperaturen von über 100° C das durch Absorption gebundene Wasser bzw. das Kristallwasser leicht abgeben. Eine
10 lichtdurchlässige Brandschutzfüllung ist auf diese Weise nicht herstellbar. Die Masse aus Wasserglas und dem organischen Bindemittel allein ist darüber hinaus ohne weiteres nicht hinreichend thermostabil. Die Erfindung nutzt demgegenüber die Tatsache, daß das angegebene Hydrogel, mit oder ohne Beigabe
15 eines organischen Bindemittels, nach Verfestigung bis zu einer Festkörperbrandschutzfüllung eine überraschend hohe thermische Stabilität aufweist, so daß eine Beeinträchtigung der Lichtdurchlässigkeit auch langfristig nicht mehr eintritt. Dazu trägt auch das Konservierungsmittel bei. Von Vorteil ist fernerhin, daß die
20 Festkörperbrandschutzfüllung zur Gestaltfestigkeit des Glasbauelementes insgesamt mechanisch beiträgt, so daß dieser erhebliche mechanische Beanspruchungen aufzunehmen, in der Lage ist, nichtsdestoweniger aber aus verhältnismäßig dünnwandigem Glas aufgebaut werden kann, welches bricht, wenn die Funktion als
25 Brandschutzelement wahrgenommen werden muß und Wasserdampf frei wird.

Im einzelnen bestehen im Rahmen der Erfindung mehrere Möglichkeiten der weiteren Ausbildung und Gestaltung. So ist eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Reaktionsprodukte solche einer organischen Säure aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronen-

- säure sind. Die Reaktionsprodukte können aber auch solche einer anorganischen Säure aus der Gruppe Borsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure sein. Das Konservierungsmittel gehört zweckmäßigerweise der Gruppe Kupfersulfat, Kupferacetat,
- 5 Benzoessäure an oder ist eine Mischung aus diesen Stoffen. Die erforderliche Menge an Konservierungsmitteln kann durch Versuche ermittelt werden. Sie liegt im allgemeinen im Bereich von 0,02 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Mischung insgesamt. Das Hydrogel kann durch die verschiedensten organischen Bindemittel,
- 10 wie angegeben, weiterverfestigt werden. Bewährt hat sich eine Ausführungsform, die dadurch gekennzeichnet ist, daß das Hydrogel durch ein organisches Bindemittel der Gruppe Gummiarabicum, Gummiarabicum-Derivate, Cellulose-Derivate, Polyvinylalkohol, Guar-Derivate, oder Mischungen davon, zu der Festkörperbrand-
- 15 schutzfüllung verfestigt wird. Arbeitet man mit den vorstehend angegebenen Substanzen, so reichen im allgemeinen Mengen im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Mischung insgesamt, aus.
- 20 Eine optimierte Ausführungsform erfindungsgemäßer Glasbauelemente ist dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrogel aus
- etwa 6,5 Gew.-% SiO_2 ,
- etwa 2 Gew.-% Na_2O ,
- 25 etwa 7 Gew.-% Reaktionsprodukte einer mit Natriumwasser-
- glas gebildend reagierenden organischen und/oder anorganischen Säure,
- Rest: Wasser
- 30 besteht, wobei dem Wasser vor der Hydrogelbildung als Konservierungsmittel Kupfersulfat in einer Menge von etwa 0,07 Gew.-%, bezogen auf das Wasser, beigegeben worden ist.

Im Rahmen der Erfindung liegt es, dem Wasser vor der Hydrogel-
bildung zusätzlich ein Gelatinierungsmittel beizugeben. Auch
liegt es im Rahmen der Erfindung, das Wasser vor der Hydrogel-
bildung mit einem Mittel zur Erhöhung der Hygroskopizität zu
5 versetzen.

Patentansprüche:

1. Glasbauelement mit zumindest einem Hohlraum sowie mit einer hauptsächlich aus Wasser bestehenden Brandschutzfüllung, die ein verfestigtes Hydrogel enthält, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Hydrogel aus

5

bis 20 Gew.-% SiO_2 ,

bis 10 Gew.-% Na_2O ,

bis 25 Gew.-% Reaktionsprodukte einer mit Natriumwasserglas gelbildend reagierenden organischen und/oder anorganischen Säure,

10

Rest: Wasser

besteht, welchem Wasser vor der Hydrogelbildung ein Konservierungsmittel beigegeben worden ist.

15

2. Glasbauelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrogel durch zumindest ein organisches Bindemittel zu einer lichtdurchlässigen Festkörperbrandschutzfüllung weiterverfestigt ist.

20

3. Glasbauelement nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsprodukte solche einer organischen Säure aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure sind.

25

4. Glasbauelement nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsprodukte solche einer anorganischen Säure aus der Gruppe Borsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure sind.

30

5. Glasbauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Konservierungsmittel aus der Gruppe Kupfersulfat, Kupferacetat, Benzoesäure, oder Mischungen davon, beigegeben worden ist.

5

6. Glasbauelement nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrogel durch ein organisches Bindemittel der Gruppe

10 Gummiarabicum,
 Gummiarabicum-Derivate,
 Cellulose-Derivate,
 Polyvinylalkohol,
 Guar-Derivate,

15

oder Mischungen davon weiterverfestigt ist.

7. Glasbauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß weitere Metallsalze, wie Calciumchlorid,
20 Aluminiumchlorid, als Verfestigungsmittel beigegeben sind.

8. Glasbauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrogel aus

25 etwa 6,5 Gew.-% SiO_2 ,
 etwa 2 Gew.-% Na_2O ,
 etwa 7 Gew.-% Reaktionsprodukte einer mit Natriumwas-
 serglas gelbildend reagierenden organi-
 schen und/oder anorganischen Säure,
30 Rest: Wasser

besteht, wobei dem Wasser vor der Hydrogelbildung als Konservierungsmittel Kupfersulfat in einer Menge von etwa 0,07 Gew.-%, bezogen auf das Wasser, beigegeben worden ist.

- 5 9. Glasbauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wasser vor der Hydrogelbildung zusätzlich ein Gelantinierungsmittel beigegeben worden ist.

- 10 10. Glasbauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wasser zusätzlich ein Mittel zur Erhöhung der Hygroskopizität beigegeben worden ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)